

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(11) DD 283 281 A3



Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 06.09.1930
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 03 C 4/00

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 03 C / 255 926 3	(22)	13.10.83	(45)	10.10.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Jenaer Glaswerk, Otto-Schott-Straße 9-13, Jena, 6900, DD
(72)	Veit, Michael, Dr. rer. nat., DD
(73)	siehe (72)
(74)	VEB JENA* Glaswerk, Büro für Schutzrechte, Otto-Schott-Straße 9-13, Jena, 6900, DD

(54)	Strahlenresistente optische Gläser
------	------------------------------------

(55) optisches Glas, strahlenresistent; Durchlässigkeit; cerfrei; S²-Ionen; Optik

(57) Die Erfindung betrifft strahlenresistente optische Gläser ohne Verwendung einer Cer-Komponente. Diese Gläser sollen eine gesteigerte Stabilität gegenüber hohen Strahlendosen und eine erhöhte Durchlässigkeit im unbestrahlten Zustand, insbesondere im ultravioletten Spektralbereich, besitzen. Aufgabe der Erfindung ist die Suche nach cerfreien stabilisierenden Zusätzen, die im normalen Valenzzustand und im radiochemisch ungeladenen Zustand keine Absorption im sichtbaren und nur geringe Absorption im ultravioletten Spektralbereich verursachen.

Erfindungsgemäß enthalten die Gläser radiochemisch reduzierende S²-Ionen. Insbesondere durch den Einsatz von Germanium (II)-, Zinn (II)- und/oder Antimon (III)-Verbindungen unter nichtoxidierenden Schmelzbedingungen zu folgenden Grundglaskomponenten SiO₂, B₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Alkali- und Erdalkalioxide und in geringem Maße P₂O₅, La₂O₃, ZnO, PbO, Fluoride, Chloride und Reduktionsmittel werden strahlenresistente optische Gläser erschmolzen, die extrem hohen Strahlungsbelastungen mit stark verminderter Schädigungswirkung widerstehen.

Anwendungsbeispiele sind Abbildungs- und Beleuchtungsoptiken, Filter und lichtdurchlässige Anordnungen in der Raumfahrt oder Kerntechnik.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

- 1 - 283 281

Patentanspruch:

1. Strahlenresistente optische, cerfreie Gläser mit einer gesteigerten Stabilität gegenüber ionisierender Bestrahlung in hohen Dosen und einer erhöhten Durchlässigkeit, insbesondere im ultravioletten Spektralbereich, gekennzeichnet dadurch, daß sie radiochemisch reduzierende s^2 -Ionen enthalten.
2. Strahlenresistente optische, cerfreie Gläser nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als radiochemisch reduzierende s^2 -Ionen Germanium (II)-, Zinn (II)- und/oder Antimon (III)-Ionen enthalten sind.
3. Strahlenresistente optische, cerfreie Gläser nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Glas die Zusammensetzung
 0,1–1,5 Mol-% GeO_2 und/oder
 0,4–6,0 Mol-% SnO oder SnO_2 und/oder
 0,6–6,0 Mol-% Sb_2O_3 und
 0–28,4 Mol-% K_2O
 0–28,0 Mol-% BaO
 0–3,0 Mol-% SrO
 0–16,1 Mol-% Na_2O
 0–6,0 Mol-% Li_2O
 0–12,1 Mol-% CaO
 0–3,5 Mol-% PbO
 0–16,6 Mol-% ZnO
 0–9,3 Mol-% La_2O_3
 0–1,7 Mol-% TiO_2
 0–2,0 Mol-% ZrO_2
 0–8,1 Mol-% Al_2O_3
 0–4,8 Mol-% P_2O_5
 0–79,0 Mol-% SiO_2
 0–60,9 Mol-% B_2O_3
 besitzt, wobei das Verhältnis der Summe der Konzentrationen an basischen Oxiden, berechnet als B_xO_y , zu der der sauren Oxide, berechnet als AO_y , kleiner 0,85 ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft cerfreie, strahlenresistente optische Gläser. Derartige Gläser sind unter Bedingungen einsetzbar, die eine hohe Strahlungsbelastung erwarten lassen, z. B. als Abbildungs- und Beleuchtungsoptiken, als Filter und andere lichtdurchlässige Anordnungen in der Raumfahrt oder Kerntechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Strahlenresistente optische Gläser sind schon Jahrzehnte bekannt. Das einfachste und zugleich hinsichtlich Transparenz und Stabilität wirkungsvollste Glas ist das optische Kieselglas, insbesondere das hochreine synthetisch hergestellte Kieselglas. Für den Einsatz von Kieselgläsern in optischen Systemen ergeben sich aufgrund der schwierigen Verarbeitbarkeit und der fixierten optischen Lage natürliche Beschränkungen. Darüber hinaus ist die Anwendbarkeit von dicken Frontscheiben oder -linsen zum Schutz dahinterliegender optischer Kieselglassystemteile, bestehend aus nicht strahlenresistenten optischen Gläsern, vor hochenergetischer Strahlung, insbesondere vor Photonen- und Neutronenstrahlen, wegen der unzureichenden Absorptionscharakteristik der Kieselgläser gegenüber derartigen Strahlungen wohl kaum in Betracht zu ziehen. In anderen, vorzugsweise nichtoptischen Systemen, ist, wie in der Patentschrift DD-WP 128056 vorgeschlagen, an die Verwendung von Kieselsäure zu denken.

Die ebenfalls schon lange bekannten und weltweit produzierten, durch die Einführung einer Cer-Komponente strahlenstabilisierten optischen Gläser unterschiedlicher Typen (USP 2747105, 3149234, 3283156 u. a.) besitzen einige wesentliche Nachteile:

Erstens wird durch den Cerzusatz, insbesondere zu basischen oder höher bleihaltigen Gläsern, die Durchlässigkeit für sichtbares Licht erheblich beeinträchtigt. Praktisch wird dann ein Kompromiß zwischen verbesserter Durchlässigkeit und verminderter Strahlenstabilisierung gesucht. Zweitens ist der Schutz durch die Cerkomponente gegenüber hochintensiven Strahlen nicht ausreichend. Drittens wirken Cerkomponenten in bestimmten, z. B. hochkieselsäurehaltigen Gläsern, kaum stabilisierend.

- 2 - 283 281

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, optische Gläser zu erzeugen, die eine gesteigerte Stabilität gegenüber hohen Strahlendosen besitzen und zur Erhöhung der Durchlässigkeit der unbestrahlten Gläser, insbesondere im ultravioletten, aber auch im sichtbaren Spektralbereich, frei von Cer sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, zur Herstellung strahlenresistenter optischer Gläser andere stabilisierende Zusätze als Cer zu finden, die der Forderung genügen, daß sie im normalen Valenzzustand und im radiochemisch ungeladenen Zustand keine Absorptionen im sichtbaren und nur geringe Absorption im ultravioletten Spektralbereich verursachen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die strahlenresistenten optischen Gläser radiochemisch reduzierende s^2 -Ionen enthalten.

Als radiochemisch reduzierende s^2 -Ionen finden vorteilhaft Germanium-, Zinn- und/oder Antimonkomponenten Verwendung. Eine vorzugsweise Zusammensetzung eines derartigen Glases enthält:

0,1–1,5 Mol-% GeO_2 und/oder
 0,4–6,0 Mol-% SnO oder SnO_2 und/oder
 0,6–6,0 Mol-% Sb_2O_3 und
 0–28,4 Mol-% K_2O
 0–28,0 Mol-% BaO
 0–3,0 Mol-% SrO
 0–16,1 Mol-% Na_2O
 0–6,0 Mol-% Li_2O
 0–12,1 Mol-% CaO
 0–3,5 Mol-% PbO
 0–16,6 Mol-% ZnO
 0–9,3 Mol-% La_2O_3
 0–1,7 Mol-% TiO_2
 0–2,0 Mol-% ZrO_2
 0–8,1 Mol-% Al_2O_3
 0–4,8 Mol-% P_2O_5
 0–79,0 Mol-% SiO_2
 0–60,9 Mol-% B_2O_3

Die nachfolgend beschriebene Bruttobasizität liegt bei diesen Gläsern bei kleiner 1,7. Zur Erzeugung ausreichender Konzentrationen an s^2 -Ionen und zur Herstellung homogener, blasenfreier Gläser können Zusätze an bekannten Läuter- und Reduktionsmitteln vorgenommen werden. Es sind nur solche auszuschließen bzw. einzuschränken, die unter nichttoxisierenden Bedingungen wirkungslos sind oder die Bildung der radiochemischen Stabilisatoren behindern: z. B. As_2O_3 und Nitrate. Folgende Komponenten haben sich als besonders geeignet erwiesen: Fluoride und Fluorokomplexsalze, Chloride, Ammoniumsalze (z. B. NH_4HCO_3 , NH_4Cl), Silizium, Zink, Graphit, Zucker und (Hydroxo-) Polycarbonsäure.

Es wurde überraschend gefunden, daß bestimmte und zwar radiochemisch reduzierende s^2 -Ionen die aufgabengemäße Wirkung entfalten, während die $4f$ - und $3d$ -Ionen diesen strengen Anforderungen nicht genügen. Die Wirkungsweise kann als entsprechend der der Ce^{3+} -Ionen angesehen werden. Danach fangen derartige Ionen Defektelektronen ein und verhindern so die Bildung der die Durchlässigkeit vor allem im sichtbaren Spektralbereich beeinträchtigenden Defektelektronenzentren. Wichtig sind auch Rekombinationen der Ladungsträger und Destabilisatoren der zentrenfördernden Wirkungen der radiochemischen Stabilisatoren. Vereinfacht können diese Komponenten als radiochemisch reduzierend gekennzeichnet werden. Es zeigt sich praktisch, daß nicht alle s^2 -Ionen bzw. Komponenten, die die Erzeugung dieser Ionen vorzugsweise durch Reduktion möglich machen, im Sinne der Zielstellung der Erfindung gut geeignet sind. Das kann damit zusammenhängen, daß die Defektelektronenfänger selbst stärkere Absorptionen im ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich verursachen (z. B. Ti^+) oder daß diese Komponente im normalen Oxidationszustand (z. B. Pb^{2+}) bzw. im höheren Oxidationszustand (z. B. As^{5+}) sich auch wie Elektronenfänger verhalten und durch dieses radiochemisch redoxamphotere Verhalten die Strahlenschädigung der Durchlässigkeit verstärken. Besonders vorteilhafte Eigenschaften lassen sich durch Einführung von Germanium-, Zinn- und/oder Antimonkomponenten erzielen. Dabei sind durch eine geeignete Schmelzföhrung (Temperatur, Atmosphäre) und/oder durch reduzierende Zusätze Bedingungen zu schaffen, daß eine genügend hohe Wirkkonzentration dieser Komponenten im zweiwertigen (Ge, Sn) bzw. im dreiwertigen (Sb) Zustand erreicht wird. Speziell bei germaniumhaltigen Gläsern ist es dazu immer erforderlich, reduzierende Schmelzbedingungen über die Atmosphäre oder durch Zusätze einzustellen; hingegen bei sauren zinn- und/oder antimonhaltigen Gläsern kann eine nichtoxidierende Schmelze vollkommen ausreichend sein. Zur Erreichung der vorteilhaften Eigenschaften sind insbesondere Zusätze der radiochemischen Stabilisatoren in den bereits genannten Konzentrationsgrenzen notwendig:

0,1–1,5 Mol-% GeO_2 und/oder
 0,4–6,0 Mol-% SnO oder SnO_2 und/oder
 0,6–6,0 Mol-% Sb_2O_3

Aus der günstigen Einführung dieser Komponenten und deren zumindest partiellen Stabilisierung im niederwertigen Zustand läßt sich die Zahl der möglichen optischen Glassysteme einschränken:

- 3 - 283 281

- Für die Stabilisierung der niederwertigen Zustände, d. h. der s^2 -Ionen, sind saure Gläser vorteilhaft und stark basische (z. B. Schwerstkrone und fast alle Lanthanfluorid- und -krone) auszuschließen. Praktisch hat sich gezeigt, daß die Basizität der Gläser sich folgendermaßen quantitativ eingrenzen läßt:

$$\text{Basizität} = 2 \frac{\sum_i n_i c(M_{mi}O_{ni})}{\sum_k x_k c(N_{xk}O_{yk})} = 2 \frac{\sum_i B_{mi}O}{\sum_k A_k O_{yk}}$$

B_xO = Konzentration berechnet auf Formeleinheit B_xO

AQ_y = Konzentration berechnet auf die Formeleinheit AQ_y

C = Konzentration in Mol-%

$B = M = K, Ba, Sr, Na, Li, Ca, Pb, Sn, Sb, Zn, La, Zr, Ti$

$A = N = B, Si, P, Ge, Al$

Zur Erzielung der erfindungsgemäßen Eigenschaften sind Werte für eine so definierte Bruttobasizität kleiner 1,0 anzustreben und kleiner 1,7 unbedingt einzuhalten.

- Da die Schmelze reduzierend geführt wird oder Gehalte an Sn^{2+} oder Sb^{3+} als Tieftemperaturreduktionsmittel wirken, sind höhere Gehalte an reduzierbaren Gemengekomponenten unbedingt zu vermeiden. Praktisch schränkt das vor allem die maximal möglichen Gehalte an PbO , insbesondere in Gegenwart von Germanium, bei reduzierender Schmelzföhrung ein. Der zur Erreichung höherer Dispersion eingesetzte Bleigehalt soll unter 3,5 Mol-%, vorteilhafter aber unter 1,5 Mol-% berechnet als PbO liegen. Es ist anzumerken, daß die erfindungsgemäßen Zinn- und Antimonzusätze selbst zu höheren Dispersionswerten beitragen können.
- Komponenten, die bei ionisierender Bestrahlung durch Elektroneneinföhrung die strahlenchemische Schädigung fördern oder unter diesen Bedingungen selbst Absorptionen verursachen, wie z. B. ZnO , La_2O_3 , TiO_2 und P_2O_5 , sind in ihrer Konzentration einzuschränken; bzw. können zumindest nicht unbedenklich eingesetzt werden. Konkurrernde starke Defektelektronenfallen sind bei Überschreitung einer kritischen Konzentration ebenfalls in der Lage, die Transmission weniger vorteilhaft zu beeinflussen. Für die erfindungsgemäßen optischen Gläser sind hierbei nur den zum Zwecke der Läuterung eingeföhrten Chloridionen Beachtung zu schenken. Es hat sich gezeigt, daß hohe Chloridgehalte die vorteilhaften Eigenschaften kleiner Germaniumzusätze teilweise aufheben. In anderen Fällen, vor allem bei Zinnzusatz, sind Chloridzusätze nicht nur im Hinblick auf die Förderung der Läuterung vorteilhaft.

Zusammenfassend leiten sich aus diesen Prämissen die Zusammensetzungsbereiche für die Glaskomponenten der vorn genannten vorzugsweisen Glassynthesen ab.

Ausführungsbeispiele

In der Tabelle sind 16 Glasbeispiele in Mol-% angegeben, die nach üblichen bekannten Schmelzverfahren hergestellt werden. Am Beispiel eines einfachen Kronglases, das aus 68,85 Mol-% SiO_2 , 14,76 Mol-% B_2O_3 , 5,46 Mol-% BaO und 10,92 Mol-% K_2O zusammengesetzt ist (Beispiel 17), soll eine Herstellungstechnologie dargestellt werden:

Das Gemenge wird berechnet auf 1800 g Glas hergestellt und über eine Zeitsparne von 90 min bei 1400°C in einem Kieselglastiegel eingelegt. Nach Läuterung bei 1500°C und Röhren wird das Glas als Block bei 1250°C gegossen und ab 610°C langsam spannungsfrei geköhlt.

Zur Messung werden aus dem Block 2-mm- und 20-mm-Proben herausgearbeitet und feinoptisch bearbeitet. Die Proben werden vor und nach Bestrahlung im Spektralbereich 240–1200 nm fotometriert.

Zur Beurteilung der Strahlungsstabilität der Gläser sind diese einer ^{60}Co -Gammastrahlung mit einer Dosisleistung von $10^6 R/h^{-1}$ für eine Dauer von 1 Stunde ausgesetzt worden.

Die besten UV-Durchlässigkeiten traten bei den Glasbeispielen Nr. 1, 3 und 5 auf, während die Gläser 2, 10, 11, 13 und 16 die relativ geringsten besitzen. Die Probekörper von 20 mm Dicke wurden direkt nach der Bestrahlung auf sichtbare Verfärbungen untersucht. Die Gläser 1–16 der Tabelle waren sowohl vor als auch nach der Bestrahlung nahezu perfekt farblos. Einige Gläser, vorzugsweise antimon-, aber auch zinnhaltige, besitzen schwache Absorptionen vom UV- in den sichtbaren Spektralbereich hineinreichend nach der Gammenschädigung einen leichten Farbstich ins Gelblich-Bräunliche (z. B. Glas 9–16). Diese Verfärbung ist für im sichtbaren Spektralbereich arbeitende optische Systeme (z. B. Sichtgeräte) unerheblich und ist um ein Vielfaches geringer als die der vergleichbaren Gläser ohne die erfindungsgemäßen stabilisierenden Zusätze.

An folgenden Meßwerten soll die Wirkung der erfindungsgemäßen Bedingungen anhand des oben genannten Kronglases (Beispiel 17) dargestellt werden. (Angaben bezogen auf 2 mm Schichtdicke)

T_{UV} : mittlere Transmission zwischen 240 nm und 380 nm

T_V : entsprechend $V(\lambda)$

T_{IR} : mittlere Transmission zwischen 800 nm und 1200 nm

ΔD : Änderung der optischen Dichte nach Bestrahlung

	Beispiel 17	Beispiel 18 (Bsp. 17 + 0,4 Mol-% GeO_2)	Beispiel 19 (Bsp. 18 + 1 g Zucker pro 100 g Glas)	Beispiel 20 (Bsp. 17 + 0,8 Mol-% SnO + 2,4 Mol-% Cl)
T_{UV}	0,634	0,736	0,704	0,539
T_V	0,915	0,905	0,907	0,911
T_{IR}	0,920	0,922	0,915	0,920
ΔD_{UV}	0,89	1,17	0,06	0,86
ΔD_V	0,23	0,25	0,00	0,02
ΔD_{IR}	0,01	0,01	0,00	0,00

Im Vergleich dazu liegt der UV-Transmissionsgrad eines hochcerstabilisierten Glases entsprechender Zusammensetzung bei $T_{UV} = 0,134$.

- 4 - 283 281

Tabelle																
Zusammen- setzung (Mol-%)	Eisispiele															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	62,3	60,9	70,1	61,2	46,8	73,0	72,8	69,2	71,0	68,8	6,0	46,4	79,0	7,3	5,1	63,3
B ₂ O ₃	18,8	18,3	-	20,1	24,2	-	-	15,1	4,2	19,1	60,9	23,1	-	60,8	59,0	22,9
P ₂ O ₅	-	-	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	7,1	4,2	5,1	1,9	1,7	-	1,1	-	0,6	0,8	0,6	1,2	1,3	8,1	7,0	2,1
ZrO ₂	-	2,0	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	9,3	-
ZnO	-	-	-	-	-	0,2	3,8	-	-	-	16,6	-	-	8,7	7,3	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	-	-	1,5	-	-
CaO	-	-	-	-	0,5	12,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	1,8	6,0	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	0,5	6,3	1,4	-	9,6	16,1	-	-	0,4	-	-	6,2	-	2,1	2,8
SrO	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
BaO	4,3	-	-	0,3	20,5	-	-	5,1	-	-	-	28,0	-	-	0,3	-
K ₂ O	5,3	5,8	12,6	14,2	2,5	4,3	4,1	10,2	22,4	4,9	4,5	-	7,3	11,3	8,0	4,3
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	6,0	-	-	-	-	-	4,2
SnO	-	-	-	0,5	-	-	-	0,4	1,2	-	1,5	1,3	6,0	1,3	1,6	0,4
GeO ₂	0,4	0,6	0,6	0,1	0,8	0,8	1,5	-	-	-	0,4	-	-	0,5	0,2	-

THIS PAGE BLANK (USPTO)